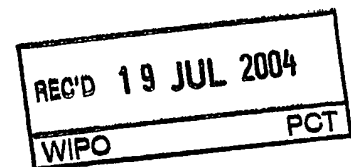




별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

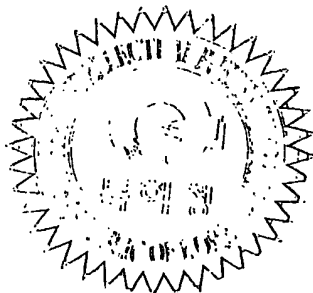
This is to certify that the following application annexed hereto is a true copy from the records of the Korean Intellectual Property Office.



출원 번호 : 10-2004-0043335
Application Number

출원 년 월 일 : 2004년 06월 12일
Date of Application JUN 12, 2004

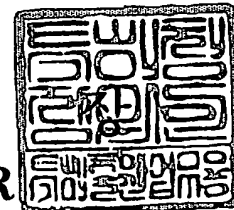
출원인 : 주식회사 엘지화학
Applicant(s) LG CHEM. LTD.



2004 년 07 월 03 일

특 허 청

COMMISSIONER



**PRIORITY
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

【서지사항】

【서류명】	특허출원서
【권리구분】	특허
【수신처】	특허청장
【참조번호】	0004
【제출일자】	2004.06.12
【국제특허분류】	C07C
【발명의 명칭】	인을 포함하는 촉매 조성물 및 이를 이용한 히드로포르밀화 방법
【발명의 영문명칭】	Phosphorus-containing catalyst composition and hydroformylation process using the same
【출원인】	
【명칭】	주식회사 엘지화학
【출원인코드】	1-2001-013456-3
【대리인】	
【성명】	김의박
【대리인코드】	9-1998-000152-1
【포괄위임등록번호】	2001-019542-7
【발명자】	
【성명의 국문표기】	전유문
【성명의 영문표기】	JEON, You Moon
【주민등록번호】	720225-1475917
【우편번호】	305-762
【주소】	대전광역시 유성구 전민동 엑스포아파트 406동 306호
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	고동현
【성명의 영문표기】	K0,Dong Hyun
【주민등록번호】	620212-1056233
【우편번호】	305-350
【주소】	대전광역시 유성구 가정동 교수아파트 11동 301호
【국적】	KR

【발명자】

【성명의 국문표기】 권오학
【성명의 영문표기】 KWON,O Hak
【주민등록번호】 731020-1812325
【우편번호】 302-739
【주소】 대전광역시 서구 만년동 상아아파트 108동 102호
【국적】 KR

【발명자】

【성명의 국문표기】 엄성식
【성명의 영문표기】 EOM,Sung Shik
【주민등록번호】 710208-1629726
【우편번호】 305-751
【주소】 대전광역시 유성구 송강동 199 송강그린아파트 317동 1305호
【국적】 KR

【발명자】

【성명의 국문표기】 이상기
【성명의 영문표기】 LEE,Sang Gi
【주민등록번호】 660921-1109416
【우편번호】 305-727
【주소】 대전광역시 유성구 전민동 삼성푸른아파트 105동 1203호
【국적】 KR

【발명자】

【성명의 국문표기】 문지중
【성명의 영문표기】 MOON,Ji Joong
【주민등록번호】 690624-1580313
【우편번호】 305-340
【주소】 대전광역시 유성구 도룡동 LG사원아파트 8동 409호
【국적】 KR

【발명자】

【성명의 국문표기】 박광호
【성명의 영문표기】 PARK,Kwang Ho
【주민등록번호】 530815-1005612

【우편번호】 305-761
【주소】 대전광역시 유성구 전민동 엑스포아파트 201동 1602호
【국적】 KR
【심사청구】 청구
【취지】 특허법 제42조의 규정에 의한 출원, 특허법 제60조의 규정에 의한 출원심사를 청구합니다. 대리인
김의박 (인)
【수수료】
【기본출원료】 0 면 38,000 원
【가산출원료】 24 면 0 원
【우선권주장료】 0 건 0 원
【심사청구료】 12 항 493,000 원
【합계】 531,000 원

【요약서】

【요약】

본 발명은 전위 금속 촉매에 리간드로서 일 배위 및 이 배위 인 화합물을 조합한 촉매 조성물 및 상기 촉매 조성물을 올레핀계 화합물, 일산화탄소 및 수소의 혼합기체와 함께 교반하면서 가온, 가압하여 알데히드를 제조하는 올레핀계 화합물의 히드로포르밀화 방법에 관한 것이다.

본 발명에 따른 촉매 조성물을 이용한 히드로포르밀화 방법에 의하면, 이 배위 리간드를 단독으로 사용한 경우의 노르말- 또는 이소-알데히드에 대한 선택성(N/I 선택성)을 유지하면서 촉매활성을 증가시켜 촉매계를 안정화 시킬 수 있다.

【명세서】

【발명의 명칭】

인을 포함하는 촉매 조성물 및 이를 이용한 히드로포르밀화 방법{Phosphorus-containing catalyst composition and hydroformylation process using the same}

【발명의 상세한 설명】

【발명의 목적】

【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】

<1> 본 발명은 인을 포함하는 촉매 조성물 및 이를 이용한 히드로포르밀화 방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 전위 금속 촉매에 리간드로서 일 배위 및 이 배위 인 화합물을 조합한 촉매 조성물 및 이러한 촉매 조성물을 올레핀계 화합물과 일산화탄소 및 수소의 혼합기체와 함께 교반하면서 가온, 가압하여 알데히드를 제조하는 올레핀계 화합물의 히드로포르밀화 방법에 관한 것이다.

<2> 일반적으로 옥소(OXO)반응으로 잘 알려진 히드로포르밀화(hydroformylation) 반응은 금속촉매와 리간드의 존재 하에서 각종 올레핀과 합성기체(Synthetic gas, CO/H₂)가 반응하여 올레핀에 탄소수가 하나 증가한 선형(linear, normal) 및 가지형(branched, iso) 알데히드(aldehyde)가 생성되는 과정을 말한다. 옥소반응은 1938년 독일의 Otto Roelen에 의해 처음 발견되었으며 2001년을 기준으로 세계적으로 약 8백 40만 톤의 각종 알데히드(알코올 유도체 포함)가 옥소 공정을 통해 생산 및 소비되고 있다(SRI 보고서, November 2002, 682. 700A). 옥소반응에 의해 합성된 각종 알데히드는 산화 또는 환원 과정을 통해 알데히드 유도체인 산과 알코올로 변형된다. 뿐만 아니라 알돌(Aldol) 등의 축합반응 후 산화 또는 환원반응을 통하여 긴

알킬기가 포함된 다양한 산과 알코올로 변형되기도 한다. 이러한 알코올과 산은 용매, 첨가제, 및 각종 가소제의 원료 등으로 사용되고 있다.

<3> 현재 옥소 공정에 사용되는 촉매는 주로 코발트(Co)와 로듐(Rh) 계열이며 적용하는 리간드의 종류 및 운전 조건에 따라 생성되는 알데히드의 N/I 선택성 (ratio of linear (normal) to branched (iso) isomers)이 달라진다. 현재 전 세계 70% 이상의 옥소 공장이 로듐계 촉매를 적용한 저압 옥소공정 (Low Pressure OXO Process)을 채택하고 있다.

<4> 옥소 촉매의 중심금속으로는 코발트(Co)와 로듐(Rh) 외에도 이리듐(Ir), 루테튬(Ru), 오스뮴(Os), 플래티늄(Pt), 팔라듐(Pd), 철(Fe), 니켈(Ni) 등의 적용이 가능하다. 그러나 각 금속들은 $Rh \gg Co > Ir, Ru > Os > Pt > Pd > Fe > Ni$ 등의 순으로 촉매활성을 보이는 것으로 알려져 있으므로 대부분의 공정 및 연구는 로듐과 코발트에 집중되고 있다. 리간드로는 포스핀(Phosphine, PR_3 , $R=C_6H_5$, $n-C_4H_9$), 포스핀옥사이드(Phosphine Oxide, $O=P(C_6H_5)_3$), 포스파이트(Phosphite), 아민(Amine), 아마이드(Amide), 이소니트릴(Isonitrile) 등이 적용가능 하지만 촉매의 활성과 안정성 그리고 가격면에서 트리페닐포스핀(TPP)을 능가하는 리간드는 거의 없다. 따라서 대부분의 옥소공정에서 촉매로는 Rh 금속을 사용하고 리간드로는 TPP를 적용하고 있으며 또한 촉매계의 안정성을 높이기 위하여 리간드인 TPP는 촉매의 100당량 이상을 적용하는 것으로 알려져 있다.

<5> 이스트만 코닥(Eastman Kodak Company)사와 유니온 카비드(Union Carbide Company, 현재는 Dow로 통합됨)사에 의해 높은 촉매활성과 높은 N/I 선택성을 보이는 이배위 포스핀 리간드(bidentate phosphine ligand)가 개발되기도 하였다(US 4694109, US 4668651).

- <6> 최근에는 기존의 알킬포스핀(alkyl phosphine) 또는 아릴포스핀(aryl phosphine)을 대체하여 더 높은 촉매활성과 선택성을 부여할 수 있는 신규 리간드를 개발하고자 하는 많은 연구가 진행되고 있다.
- <7> 예컨대, 몰로이 (Moloy, K. M.)와 피터슨 (Peterson, J. F.) 등은 N-피롤릴포스핀 (N-pyrrolyl phosphine) 리간드를 개발하여 미국화학회지에 보고한 바 있다(JACS 1995, 117, 7696).
- <8> 미국특허 제5,710,344호는 하나 이상의 P-C 또는 P-N 결합을 포함하는 이 배위 리간드를 이용한 히드로포르밀화 반응에 의한 선형 알데히드의 제조에 관하여 소개하고 있다.
- <9> 그러나 상기한 촉매들과 같이 일 배위 또는 이 배위 인 화합물을 리간드로 단독 적용할 경우 촉매에 대한 리간드의 함량을 증가시키면 촉매계의 안정성은 증가하지만 촉매활성이 급격히 감소하는 문제점이 있다. 뿐만 아니라 N/I 선택성 역시 리간드의 첨가량에 따라 변하는 문제점이 있다.

【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

- <10> 본 발명이 이루고자 하는 첫번째 기술적 과제는, 이 배위 리간드를 단독으로 사용한 경우의 노르말- 또는 이소-알데히드에 대한 선택성(N/I 선택성)을 유지하면서 촉매활성을 증가시켜 촉매계를 안정화시킬 수 있는 이 배위 리간드, 일 배위 리간드 및 전이금속 촉매를 포함하는 히드로포르밀화 촉매 조성물을 제공하는 것이다.
- <11> 본 발명이 이루고자 하는 두번째 기술적 과제는, 상기 촉매 조성물을 올레핀계 화합물, 일산화탄소 및 수소의 혼합기체와 함께 교반하면서 가온, 가압하여 알데히드를 제조하는 올레핀계 화합물의 히드로포르밀화 방법을 제공하는 것이다.

【발명의 구성】

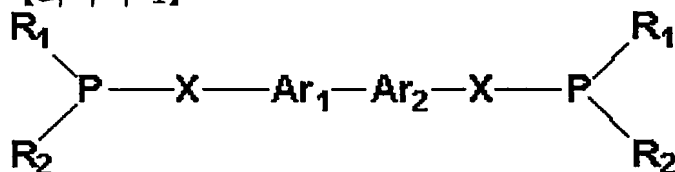
<12> 본 발명은 상기 첫번째 기술적 과제를 달성하기 위하여,

<13> (a) 하기 화학식 1로 표시되는 이 배위 리간드;

<14> (b) 하기 화학식 2로 표시되는 일 배위 리간드;

<15> (c) 하기 화학식 3으로 표시되는 전이금속 촉매를 포함하는 촉매 조성물을 제공한다:

<16> 【화학식 1】



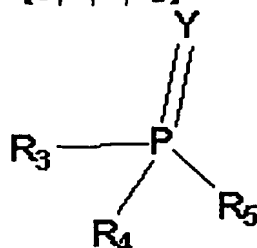
<17> 상기 화학식 1에서,

<18> R_1 과 R_2 는 각각 탄소원자수 1 내지 20의 치환 또는 비치환된 알킬기; 탄소원자수 1 내지 20의 치환 또는 비치환된 알콕시기; 탄소원자수 5 내지 20의 치환 또는 비치환된 사이클로 알칸 또는 사이클로 알켄; 탄소원자수 6 내지 36의 치환 또는 비치환된 아릴기; 탄소원자수 1 내지 20의 치환 또는 비치환된 헤테로 알킬기; 탄소원자수 4 내지 36의 치환 또는 비치환된 헤테로 아릴기; 또는 탄소원자수 4 내지 36의 치환 또는 비치환된 헤테로 고리기이고,

<19> Ar_1 - Ar_2 는 비스아릴계 화합물이고,

<20> X는 산소(O) 또는 황(S)이고,

<21> 【화학식 2】

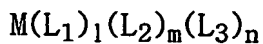


<22> 상기 화학식 2에서,

<23> R_3 , R_4 , 및 R_5 는 각각 탄소원자수 1 내지 20의 치환 또는 비치환된 알킬기; 탄소원자수 1 내지 20의 치환 또는 비치환된 알콕시기; 탄소원자수 5 내지 20의 치환 또는 비치환된 사이클로 알칸 또는 사이클로 알켄; 탄소원자수 6 내지 36의 치환 또는 비치환된 아릴기; 탄소원자수 1 내지 20의 치환 또는 비치환된 헤테로 알킬기; 탄소원자수 4 내지 36의 치환 또는 비치환된 헤테로 아릴기; 또는 탄소원자수 4 내지 36의 치환 또는 비치환된 헤테로 고리기이고, 이때 치환기는 니트로 ($-\text{NO}_2$), 불소(F), 염소(Cl), 브롬(Br), 탄소원자수 1 내지 4의 알킬기이고,

<24> Y는 산소 (O) 또는 황 (S)이고,

<25> 【화학식 3】



<26> 상기 화학식 3에서,

<27> M은 전이금속이고,

<28> L_1 , L_2 및 L_3 은 각각 수소, CO, 아세틸아세토네이트(acetylacetonato), 시클로옥타디엔(cyclooctadiene), 노르보넨(norbornene), 염소(Chlorine), 또는 트리페닐포스핀(triphenylphosphine)이며,

<29> 1, m, 및 n은 각각 0 내지 5의 값을 가지고, 다만 1, m, 및 n이 동시에 0인 경우는 제외된다.

<30> 본 발명은 또한 상기 두번째 기술적 과제를 달성하기 위하여,

<31> 상기 촉매 조성물을 올레핀계 화합물, 일산화탄소 및 수소의 혼합기체와 함께 교반하면서 가온, 가압하여 알데히드를 제조하는 올레핀계 화합물의 히드로포르밀화 방법을 제공한다.

<32> 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 올레핀계 화합물은 하기 화학식 4로 표시되는 화합물인 것이 바람직하다:

<33> 【화학식 4】



<34> 상기 화학식 4에서,

<35> R_6 과 R_7 은 각각 수소, 탄소원자수 1 내지 20의 알킬기, 불소(-F), 염소(-Cl), 브롬(-Br), 트리플루오로메틸 (-CF₃), 또는 0 내지 5개의 치환기를 갖는 탄소원자수 6 내지 20의 페닐기이고, 이때 페닐기의 치환기는 니트로기(-NO₂), 불소(-F), 염소(-Cl), 브롬(-Br), 메틸기, 에틸기, 프로필기 또는 부틸기이다.

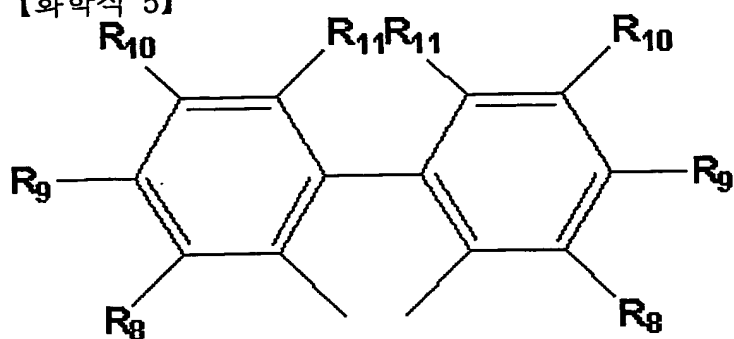
<36> 이하, 본 발명을 더욱 상세히 설명한다.

<37> 본 발명에 따른 촉매 조성물은 이 배위 리간드, 일 배위 리간드 및 전이금속 촉매를 포함하는 것을 특징으로 한다.

<38> 본 발명의 이 배위 리간드는 바람직하게는 상기 화학식 1로 표시되는 이 배위 리간드의 R_1 과 R_2 가 각각 피롤, 페닐, 또는 인돌이고 이 때 인이 질소원자와 직접 연결된 것이 바람직하다.

<39> 또한, 상기 화학식 1의 비스아릴계 화합물이 하기 화학식 5 또는 화학식 6으로 나타내는 화합물이다:

<40> 【화학식 5】

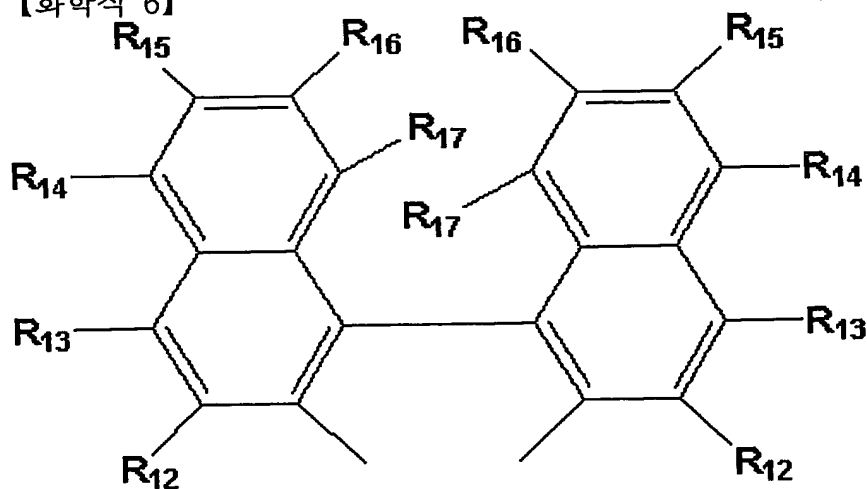


<41> 상기 화학식 5에서,

<42> R_8 , R_9 , R_{10} , 및 R_{11} 은 각각 수소, 탄소원자수 1 내지 20의 알킬기, 탄소원자수 6 내지 20의 아릴기, 트리아릴실릴기, 트리아릴실릴기, 카르보알콕시기, 카르보아릴옥시기, 아릴옥시기, 알콕시기, 알킬카르보닐기, 아릴카르보닐기, 아미드, 할로젠, 니트릴기이고, 이때 카르보알콕시기, $-CO_2R$ 의 R은 탄소원자수 1 내지 20의 알킬기, 탄소원자수 6 내지 20의 아릴기이고,

<43> R_8 은 메틸기, 메톡시기, t-부틸기, R_9 는 수소, R_{10} 은 메틸기, 메톡시기, t-부틸기, 및 R_{11} 은 수소 또는 메틸기인 것이 바람직하고,

<44> 【화학식 6】



<45> 상기 화학식 6에서,

- <46> R_{12} , R_{13} , R_{14} , R_{15} , R_{16} , 및 R_{17} 은 각각 수소, 탄소원자수 1 내지 20의 알킬기, 탄소원자수 6 내지 20의 아릴기, 트리아릴실릴기, 트리아릴실릴기, 카르보알콕시기, 카르보아릴옥시기, 아릴옥시기, 알콕시기, 알킬카르보닐기, 아릴카르보닐기, 아미드, 할로젠, 니트릴기이고, 이때 카르보알콕시기, $-CO_2R$ 의 R은 탄소원자수 1 내지 20의 알킬기, 탄소원자수 6 내지 20의 아릴기이다.
- <47> 본 발명의 일 배위 리간드는 바람직하게는 상기 화학식 2의 Y는 산소(O)이고, R_3 , R_4 , 및 R_5 가 각각 페닐기, 페닐옥시기, 시크로헥실기, 또는 t-부틸기이다.
- <48> 전이금속 촉매에 있어서, 전이금속(M)은 코발트 (Co), 로듐 (Rh), 또는 이리듐 (Ir)인 것이 바람직하고, 구체적인 예로는 아세틸아세토네이토디카보닐로듐 ($Rh(AcAc)(CO)_2$), 아세틸아세토네이토카보닐트리페닐포스핀로듐 ($Rh(AcAc)(CO)(TPP)$), 히도리도카보닐트리(트리페닐포스핀)로듐 ($HRh(CO)(TPP)_3$), 아세틸아세토네이토디카보닐이리듐 ($Ir(AcAc)(CO)_2$), 또는 히도리도카보닐트리(트리페닐포스핀)이리듐 ($HIr(CO)(TPP)_3$)이 바람직하다.
- <49> 본 발명의 촉매 조성물에 있어서, 상기 전이금속의 함량은 반응용액을 기준으로 하여 50 내지 500 ppm인 것이 바람직하다. 전이금속의 함량이 50 ppm 보다 작은 경우 히드로포르밀화 반응 속도가 늦어지므로 상업적으로 바람직하지 못하고, 500 ppm보다 큰 경우는 전이금속이 고가이므로 비용이 증가하고, 반응 속도면에서도 더 유리한 효과가 나타나지 않는다.
- <50> 본 발명에 의하면 로듐 금속과 이 배위 리간드로 구성된 촉매 조성물에 상기한 일 배위 리간드를 추가로 첨가할 경우 올레핀의 히드로포르밀화 반응에서 이배위 리간드에 의한 높은 N/I 선택성을 유지하면서 촉매 활성을 추가로 증가시킨다. 뿐만 아니라 일 배위 리간드를 과량 첨가하여도 촉매활성과 N/I 선택성이 감소하지 않으며 촉매계의 안정화에 많은 도움이

된다. 이러한 효과들은 추가로 첨가되는 일 배위 리간드가 촉매의 중심금속에 대한 결합력이 약하여 기 존재하는 전이금속과 이 배위 리간드의 결합을 방해하지 않기 때문으로 생각된다.

<51> 이러한 효과를 나타내기 위한 리간드들의 함량은 상기 전이금속 1몰을 기준으로 하여, 상기 일 배위 리간드가 0.5 내지 20 몰이고, 상기 일 배위 리간드는 0.1 내지 200 몰이다. 더욱 바람직하게는 상기 일 배위 리간드가 1 내지 10 몰이고, 상기 일 배위 리간드는 0.5 내지 100 몰이다. 이 배위 리간드의 함량이 0.5 몰 보다 작은 경우 촉매의 안정성에 문제가 생기고, 20 몰 보다 큰 경우 촉매의 활성이 급격히 감소하는 문제점이 있다. 일 배위 리간드의 함량이 0.1 몰 보다 작은 경우 촉매 활성을 증가시키는 효과가 거의 없고, 200 몰 보다 큰 경우 비용상의 문제로 바람직하지 않다.

<52> 이때 상기 전이금속 촉매가 아세틸아세토네이트디카보닐로듐 ($\text{Rh}(\text{AcAc})(\text{CO})_2$)이고, 상기 일 배위 리간드가 1,1'-바이페닐-2,2'-다이일-비스(디피롤릴포스포로아미다이트) ($\text{BPO-P}(\text{Py})_2$)이고, 및 상기 일 배위 리간드가 트리페닐포스핀옥사이드 (Triphenylphosphine Oxide, TPPO)인 것이 특히 바람직하다.

<53> 상기 올레핀계 화합물은 에텐, 프로펜, 1-부텐, 1-펜텐, 1-헥센, 1-옥텐, 및 스티렌으로 이루어진 군에서 선택된 화합물인 것이 바람직하다.

<54> 본 발명에 따라서 히드로포르밀화 반응에 사용되는 용매로는 프로판 알데히드, 부틸 알데히드, 발러 알데히드와 같은 알데히드류; 아세톤, 메틸 에틸 케톤, 메틸 이소부틸 케톤, 아세토페논, 및 시클로헥사논과 같은 케톤류; 벤젠, 톨루엔 및 크실렌과 같은 방향족류; 오르소 디클로로벤젠을 포함하는 할로젠화 방향족; 테트라히드로푸란, 디메톡시에탄 및 디옥산과 같은 에테르류; 메틸렌 클로라이드를 포함하는 할로젠화 파라핀류; 헵탄과 같은 파라핀 탄화수소 등이 사용될 수 있고, 바람직하게는 각종 알데히드와 톨루엔 등의 방향족이다.

- <55> 본 발명의 히드로포르밀화 방법에 사용되는 합성 기체 CO/H₂의 조성은 광범위한 범위에서 변할 수 있다. CO/H₂의 몰비는 통상적으로 약 5:95 내지 70:30, 바람직하게는 약 40:60 내지 60:40 범위 내이며, CO/H₂의 몰비는 약 1:1인 것을 사용하는 것이 특히 바람직하다.
- <56> 히드로포르밀화 반응의 온도는 통상적으로 약 20 내지 180℃, 바람직하게는 약 50 내지 150℃ 범위내이다. 반응 압력은 약 1 내지 700 bar, 바람직하게는 1 내지 300 bar 범위 내이다.
- <57> 이하, 하기의 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하지만, 본 발명의 범위가 실시예에 한정되는 것은 아니다.
- <58> 실시예 1 내지 12: 아세틸아세토네이토디카보닐로듐 (Rh(AcAc)(CO)₂) 촉매와 이 배위 (bidentate) 및 일 배위 (monodentate) 인 화합물을 적용한 프로펜의 히드로포르밀화 반응
- <59> 오토클레이브(Auto Clave)사에서 제작된 하이스루풋스크린 (High Throughput Screen Unit, HTS)의 반응기에 촉매인 Rh(AcAc)(CO)₂ 0.100 mg (0.390 mmol), GC 분석의 내표 물질인 헥사데칸 (Hexadecane) 0.2 mL 및 하기 표 1에 기재된 로듐에 대한 몰비에 따라서 이배위 리간드인 BPO-P(Py1)₂, 일배위 리간드인 TPPO 를 톨루엔에 용해시켜 전체 용액이 100 mL가 되도록 한 후 첨가하였다. 상기 반응 용액에 프로펜:CO:H₂의 몰비가 1:1:1인 반응기체를 주입하여 반응기 내의 압력은 6 bar가 되도록 유지한 후 85℃에서 교반하면서 2.5 시간 반응시켰다.
- <60> 상기 반응에 대한 촉매와 리간드의 종류와 촉매에 대한 리간드의 몰비, 반응온도, N/I 선택성 및 촉매활성을 표 1에 상세히 기재하였다.
- <61> 하기 표 1에서, N/I 값은 반응에서 생성된 노르말-부틸알데히드(normal-butyraldehyde)의 양을 이소-부틸알데히드(iso-butyraldehyde)의 양으로 나눈 값이고, 각 알데히드의 생성량

은 내표 물질로 첨가한 헥사데칸의 양을 기준으로 기체 크로마토그래피(GC) 분석을 통하여 구하였다.

<62> 촉매활성은 상기 반응에서 생성된 노르말 알데히드와 이소 알데히드의 총량을 부틸알데히드의 분자량, 사용한 촉매의 농도, 그리고 반응시간으로 나누어준 값이다. 이때 촉매활성의 단위는 $\text{mol(BAL)}/\text{mol(Rh)}/\text{h}$ 이다.

<63> 【표 1】

	촉매	리간드1 (L1)	리간드2 (L2)	L1/Rh (mol/mol)	L2/Rh (mol/mol)	N/I	촉매활성 ($\text{mol(BAL)}/\text{mol(Rh)}$)
실시예1	$\text{Rh}(\text{AcAc})(\text{CO})_2$	BPO-P(Py1)_2	TPPO	1	1	8.9	262.3
실시예2	$\text{Rh}(\text{AcAc})(\text{CO})_2$	BPO-P(Py1)_2	TPPO	1	3	8.3	256.2
실시예3	$\text{Rh}(\text{AcAc})(\text{CO})_2$	BPO-P(Py1)_2	TPPO	1	5	8.3	270.0
실시예4	$\text{Rh}(\text{AcAc})(\text{CO})_2$	BPO-P(Py1)_2	TPPO	1	10	8.5	264.6
실시예5	$\text{Rh}(\text{AcAc})(\text{CO})_2$	BPO-P(Py1)_2	TPPO	3	1	13.8	227.1
실시예6	$\text{Rh}(\text{AcAc})(\text{CO})_2$	BPO-P(Py1)_2	TPPO	3	3	13.8	181.8
실시예7	$\text{Rh}(\text{AcAc})(\text{CO})_2$	BPO-P(Py1)_2	TPPO	3	5	14.2	176.0
실시예8	$\text{Rh}(\text{AcAc})(\text{CO})_2$	BPO-P(Py1)_2	TPPO	3	10	14.2	182.9
실시예9	$\text{Rh}(\text{AcAc})(\text{CO})_2$	BPO-P(Py1)_2	TPPO	5	1	16.8	140.8
실시예10	$\text{Rh}(\text{AcAc})(\text{CO})_2$	BPO-P(Py1)_2	TPPO	5	3	16.5	148.6
실시예11	$\text{Rh}(\text{AcAc})(\text{CO})_2$	BPO-P(Py1)_2	TPPO	5	5	16.4	143.4
실시예12	$\text{Rh}(\text{AcAc})(\text{CO})_2$	BPO-P(Py1)_2	TPPO	5	10	16.5	140.0

<64> 비교예 1: 아세틸아세토네이트디카보닐로듐 ($\text{Rh}(\text{AcAc})(\text{CO})_2$) 촉매와 트리페닐포스핀 (triphenylphosphine, TPP)을 이용한 프로펜의 히드로포르밀화 반응

<65> 리간드를 TTP 단독으로 사용하고 리간드 대 로듐의 몰비가 100인 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 촉매활성 실험을 수행하였으며 그 결과를 표 2에 나타내었다.

- <66> 비교예 2: 아세틸아세토네이트디카보닐로듐 ($\text{Rh}(\text{AcAc})(\text{CO})_2$) 촉매와 트리피롤릴포스핀 ($\text{Tripyrrolylphosphine}$, $\text{P}(\text{Pyl})_3$)을 이용한 프로펜의 히드로포르밀화 반응
- <67> 리간드를 TPP대신 $\text{P}(\text{Pyl})_3$ 를 사용하고 리간드 대 로듐의 몰비가 50인 것을 제외하고는 비교예 1과 동일한 방법으로 촉매활성 실험을 수행하였으며 그 결과를 표 2에 나타내었다.
- <68> 비교예 3내지 5: 아세틸아세토네이트디카보닐로듐 ($\text{Rh}(\text{AcAc})(\text{CO})_2$) 촉매와 1,1'-바이페닐-2,2'-다이일-비스(디피롤릴포스포로아미다이트) ($1,1'\text{-Biphenyl-2,2'-diyl-bis(dipyrrolylphosphoramidite)}$, $\text{BPO-P}(\text{Pyl})_2$)를 이용한 프로펜의 히드로포르밀화 반응
- <69> 리간드를 TPP대신 $\text{BPO-P}(\text{Pyl})_2$ 를 사용하고 리간드 대 로듐의 몰비가 1, 3 또는 5인 것을 제외하고는 비교예 1과 동일한 방법으로 촉매활성 실험을 수행하였으며 그 결과를 표 2에 나타내었다.
- <70> 비교예 6: 아세틸아세토네이트카보닐트리페닐포스핀로듐 ($\text{Rh}(\text{AcAc})(\text{CO})(\text{TPP})$) 촉매와 1,1'-바이페닐-2,2'-다이일-비스(디피롤릴포스포로아미다이트) ($1,1'\text{-Biphenyl-2,2'-diyl-bis(dipyrrolylphosphoramidite)}$, $\text{BPO-P}(\text{Pyl})_2$)를 이용한 프로펜의 히드로포르밀화 반응
- <71> 촉매를 $\text{Rh}(\text{AcAc})(\text{CO})_2$ 대신 $\text{Rh}(\text{AcAc})(\text{CO})(\text{TPP})$ 를 사용한 것을 제외하고는 비교예 4과 동일한 방법으로 촉매활성 실험을 수행하였으며 그 결과를 표 2에 나타내었다.

<72>

【표 2】

구분	촉매	리간드 (L)	L/Rh (mol/mol)	Temp. (℃)	N/I	촉매활성 (mol(BAL)/mol(Rh))
비교예 1	Rh(AcAc)(CO) ₂	TPP	100	85	3.9	85.4
비교예 2	Rh(AcAc)(CO) ₂	P(Py1) ₃	50	85	10.1	80.3
비교예 3	Rh(AcAc)(CO) ₂	BPO-P(Py1) ₂	1	85	8.7	227.3
비교예 4	Rh(AcAc)(CO) ₂	BPO-P(Py1) ₂	3	85	14.9	179.8
비교예 5	Rh(AcAc)(CO) ₂	BPO-P(Py1) ₂	5	85	15.2	147.4
비교예 6	Rh(AcAc)(CO)(TPP)	BPO-P(Py1) ₂	3	85	15.0	131.4

<73> 상기 비교예 1 내지 2에 사용된 일 배위 인 화합물을 적용한 프로펜의 히드로포르밀화 반응에 대한 촉매활성 및 N/I 선택성을 살펴보면 상기 표 2에 나타난 바와 같이 일반적으로 많이 사용되는 TPP의 경우 상기 조건에서의 촉매활성은 85.4 mol(BAL)/mol(Rh)/h이고, N/I 선택성은 3.9이다. 동일한 조건에서 트리피롤릴포스핀(P(Py1)₃)을 리간드로 적용한 경우에는 TPP를 적용한 경우보다 다소 낮은 촉매활성을 보였지만 노르말-부틸알데히드에 대한 다소 높은 선택성 (N/I 선택성 10.1)을 나타내었다. 특히 P(Py1)₃를 적용할 경우 반응 온도를 낮추면 촉매활성은 다소 감소하지만 N/I 선택성은 급격히 증가하는 것으로 알려져 있다.

<74> 이 배위 인 화합물인 1,1'-바이페닐-2,2'-다이일-비스(디피롤릴포스포로아미다이트) (BPO-P(Py1)₂)를 리간드로 적용한 비교예 3 내지 6을 살펴보면 TPP 및 (P(Py1)₃)을 리간드로 적용한 경우보다 높은 촉매활성과 함께 높은 노르말-부틸알데히드 선택성을 나타낸다. 뿐만 아니라 동일한 조건에서 촉매로는 아세틸아세토네이토카보닐트리페닐포스핀로듐 (Rh(AcAc)(CO)(TPP))보다 아세틸아세토네이토디카보닐로듐 (Rh(AcAc)(CO)₂)을 적용하는 것이 촉매활성 면에서 우수한 것으로 판단된다.

- <75> 상기 표 1에서 실시예 1 내지 12는 상기 비교예 3 내지 5의 조건에 일 배위 리간드인 TPPO를 추가로 첨가한 경우로서 그 결과를 살펴보면 다음과 같다.
- <76> 일 배위 리간드로 Rh에 대한 결합력이 약한 것으로 알려진 TPPO를 적용하면 실시예 1 내지 4에서 보는 바와 같이 이 배위 리간드인 1,1'-바이페닐-2,2'-다이일-비스(디피롤릴포스포로아미다이트) (BPO-P(Py1)_2)가 촉매의 1 몰비 만큼 존재하고 일 배위 리간드인 TPPO를 추가로 첨가할 경우 N/I 선택성을 유지하면서 촉매활성은 15 내지 20%가 증가 하는 것을 볼 수 있다. 또한 이 배위 리간드가 3 몰비 이상 존재하는 실시예 5 내지 12의 경우 TPPO를 각 몰비로 첨가하면 상기 촉매계의 활성 및 N/I 선택성은 그대로 유지되면서 값싼 리간드의 첨가로 인해 촉매계의 안정성을 높일 수 있는 효과를 얻을 수 있다. 이상에서 보는 바와 같이 Rh촉매와 BPO-P(Py1)_2 가 공존하는 촉매계에 TPPO를 과량 첨가하여도 높은 촉매활성이 유지되거나 다소 증가하고 N/I 선택성은 높은 값을 유지할 수 있다.
- <77> 이상의 결과를 통하여 아세틸아세토네이토디카보닐로듐 ($\text{Rh}(\text{AcAc})(\text{CO})_2$)을 촉매로 하고 이 배위 리간드인 1,1'-바이페닐-2,2'-다이일-비스(디피롤릴포스포로아미다이트) (BPO-P(Py1)_2)에 일 배위 리간드로 Rh에 대한 약한 결합을 하는 TPPO를 첨가할 경우 N/I 선택성을 유지하면서 촉매활성을 최고 20%정도 향상시킬 수 있다. 따라서, 이러한 특성을 이용하여 상대적으로 저가인 TPPO를 과량 첨가하면 히드로포르밀화 반응을 안정적으로 운용할 수 있음을 알 수 있다.

【발명의 효과】

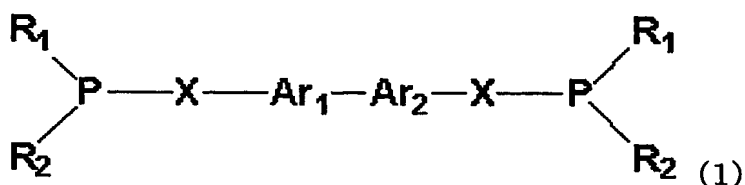
- <78> 본 발명에 따른 일 배위 및 이 배위 인 화합물의 리간드를 포함하는 촉매 조성물을 이용한 올레핀계 화합물의 히드로포르밀화 방법에 의하면, 이 배위 리간드를 단독으로 사용한 경우

의 노르말- 또는 이소-알데히드에 대한 선택성(N/I 선택성)을 유지하면서 촉매활성을 증가시키고 또한 촉매계를 안정화 시킬 수 있다.

【특허청구범위】

【청구항 1】

- (a) 하기 화학식 1로 표시되는 이 배위 리간드;
- (b) 하기 화학식 2로 표시되는 일 배위 리간드;
- (c) 하기 화학식 3으로 표시되는 전이금속 촉매를 포함하는 촉매 조성물:

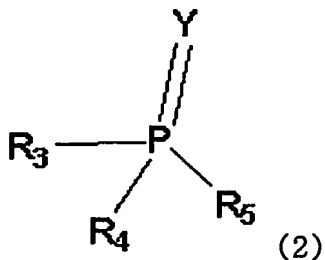


(상기 식 1에서,

R_1 과 R_2 는 각각 탄소원자수 1 내지 20의 치환 또는 비치환된 알킬기; 탄소원자수 1 내지 20의 치환 또는 비치환된 알콕시기; 탄소원자수 5 내지 20의 치환 또는 비치환된 사이클로 알칸 또는 사이클로 알켄; 탄소원자수 6 내지 36의 치환 또는 비치환된 아릴기; 탄소원자수 1 내지 20의 치환 또는 비치환된 헤테로 알킬기; 탄소원자수 4 내지 36의 치환 또는 비치환된 헤테로 아릴기; 또는 탄소원자수 4 내지 36의 치환 또는 비치환된 헤테로 고리기이고,

Ar_1-Ar_2 는 비스아릴계 화합물이고,

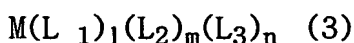
X 는 산소(O) 또는 황(S)임,



(상기 식 2에서,

R_3 , R_4 , 및 R_5 는 각각 탄소원자수 1 내지 20의 치환 또는 비치환된 알킬기; 탄소원자수 1 내지 20의 치환 또는 비치환된 알콕시기; 탄소원자수 5 내지 20의 치환 또는 비치환된 사이클로 알칸 또는 사이클로 알켄; 탄소원자수 6 내지 36의 치환 또는 비치환된 아릴기; 탄소원자수 1 내지 20의 치환 또는 비치환된 헤테로 알킬기; 탄소원자수 4 내지 36의 치환 또는 비치환된 헤테로 아릴기; 또는 탄소원자수 4 내지 36의 치환 또는 비치환된 헤테로 고리기이고, 이때 치환기는 니트로 ($-NO_2$), 불소(F), 염소(Cl), 브롬(Br), 탄소원자수 1 내지 4의 알킬기이고,

Y는 산소 (O) 또는 황 (S)임,



(상기 식 3에서,

M 은 전이금속이고,

L_1 , L_2 그리고 L_3 은 각각 수소, CO, 아세틸아세토네이트(acetylacetonato), 시클로옥타디엔(cyclooctadiene), 노르보넨(norbornene), 염소(Chlorine), 또는 트리페닐포스핀(triphenylphosphine)이며,

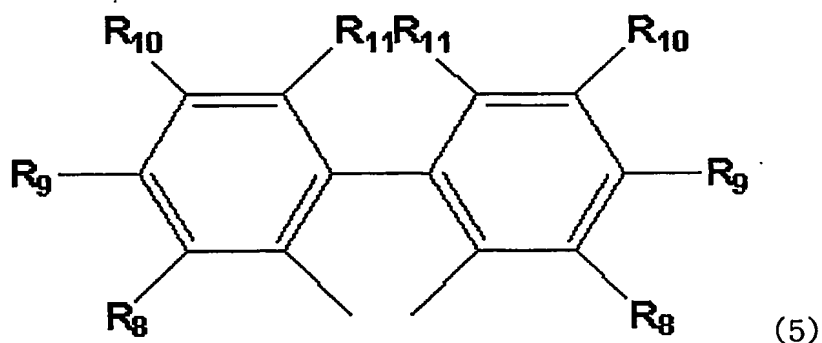
l, m, 및 n은 각각 0내지 5의 값을 가지고, 다만 l, m 및 n이 동시에 0인 경우는 제외됨).

【청구항 2】

제 1항에 있어서, 상기 식 1로 표시되는 이 배위 리간드의 R_1 과 R_2 가 각각 피롤, 페닐, 또는 인돌이고 이 때 인이 질소원자와 직접 연결된 것을 특징으로 하는 촉매 조성물.

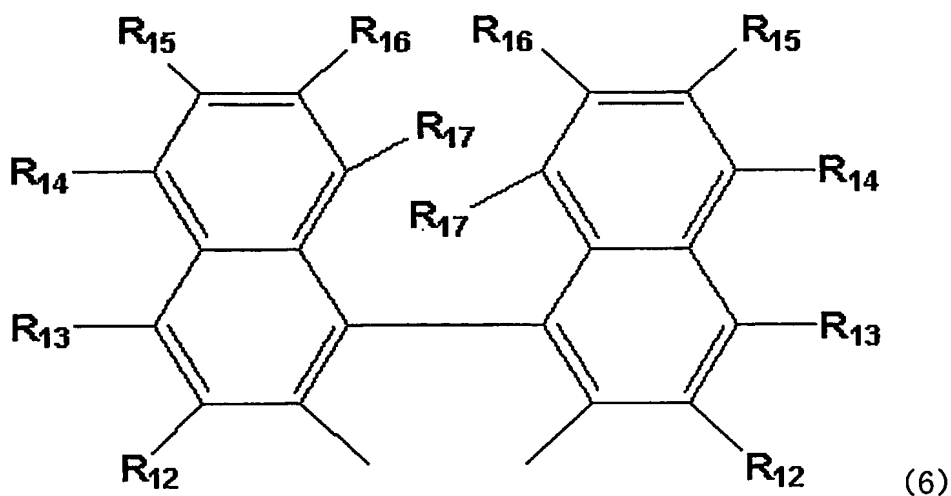
【청구항 3】

제 1항에 있어서, 상기 식 1로 표시되는 이 배위 리간드의 비스아릴계 화합물이 하기 식 5 또는 식 6인 것을 특징으로 하는 촉매 조성물:



(상기 식 5에서,

R_8 , R_9 , R_{10} , 및 R_{11} 은 각각 수소, 탄소원자수 1 내지 20의 알킬기, 탄소원자수 6 내지 20의 아릴기, 트리아릴실릴기, 트리아릴실릴기, 카르보알콕시기, 카르보아릴옥시기, 아릴옥시기, 알콕시기, 알킬카르보닐기, 아릴카르보닐기, 아미드, 할로젠, 니트릴기이고, 이때 카르보알콕시기, $-CO_2R$ 의 R 은 탄소원자수 1 내지 20의 알킬기, 탄소원자수 6 내지 20의 아릴기임),



(상기 식 6에서,

R_{12} , R_{13} , R_{14} , R_{15} , R_{16} , 및 R_{17} ,은 각각 수소, 탄소원자수 1 내지 20의 알킬기, 탄소원자수 6 내지 20의 아릴기, 트리아릴실릴기, 트리아릴실릴기, 카르보알콕시기, 카르보아릴옥시기, 아릴옥시기, 알콕시기, 알킬카르보닐기, 아릴카르보닐기, 아미드, 할로젠, 니트릴기이고, 이때 카르보알콕시기, $-CO_2R$ 의 R은 탄소원자수 1 내지 20의 알킬기, 탄소원자수 6 내지 20의 아릴기임)

【청구항 4】

제 3항에 있어서, 상기 식 5의 치환기 중에서 R_8 은 메틸기, 메톡시기, t-부틸기, R_9 는 수소, R_{10} 은 메틸기, 메톡시기, t-부틸기, 및 R_{11} 은 수소 또는 메틸기인 것을 특징으로 하는 촉매 조성물.

【청구항 5】

제 1항에 있어서, 상기 식 2로 표시되는 일 배위 리간드의 Y는 산소 (O)이고, R_3 , R_4 , 및 R_5 가 각각 페닐기, 페닐옥시기, 시크로헥실기, 또는 t-부틸기인 것을 특징으로 하는 촉매 조성물.

【청구항 6】

제 1항에 있어서, 상기 식 3의 전이금속이 코발트 (Co), 로듐 (Rh), 또는 이리듐 (Ir)인 것을 특징으로 하는 촉매 조성물.

【청구항 7】

제 1항에서, 상기 전이금속 촉매가 아세틸아세토네이토디카보닐로듐 ($Rh(AcAc)(CO)_2$), 아세틸아세토네이토카보닐트리페닐포스핀로듐 ($Rh(AcAc)(CO)(TPP)$), 히도리도카보닐트리(트리페닐포스핀)로듐 ($HRh(CO)(TPP)_3$), 아세틸아세토네이토디카보닐이리듐 ($Ir(AcAc)(CO)_2$), 또는

히도리도카보닐트리(트리페닐포스핀)이리듐 ($\text{HIr}(\text{CO})(\text{TPP})_3$)인 것을 특징으로 하는 촉매 조성물.

【청구항 8】

제 1항에 있어서, 상기 전이금속의 함량은 촉매용액을 기준으로 하여 50 내지 500 ppm 이고, 전이금속 1몰을 기준으로 하여 상기 이 배위 리간드의 함량은 0.5 내지 20 몰이고, 상기 일 배위 리간드의 함량은 0.1 내지 200 몰인 것을 특징으로 하는 촉매 조성물.

【청구항 9】

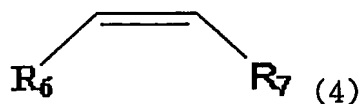
제 1항에 있어서, 상기 전이금속 촉매가 아세틸아세토네이트디카보닐로듐 ($\text{Rh}(\text{AcAc})(\text{CO})_2$)이고, 상기 이배위 리간드가 1,1'-바이페닐-2,2'-다이일-비스(디피롤릴포스포로아미다이트) ($\text{BPO-P}(\text{Py})_2$)이고, 및 상기 일배위 리간드가 트리페닐포스핀옥사이드 (TPPO)인 것을 특징으로 하는 촉매 조성물.

【청구항 10】

제 1항 내지 제 9항 중 어느 한 항의 촉매 조성물을 올레핀계 화합물, 일산화탄소 및 수소의 혼합기체와 함께 교반하면서 가온, 가압하여 알데히드를 제조하는 올레핀계 화합물의 히드로포르밀화 방법.

【청구항 11】

제 10항에 있어서, 상기 올레핀계 화합물이 하기 식4로 표시되는 올레핀계 화합물인 것을 특징으로 하는 히드로포르밀화 방법.



(상기 식 4에서,

R_6 과 R_7 은 각각 수소, 탄소원자수 1 내지 20의 알킬기, 불소(-F), 염소(-Cl), 브롬(-Br), 트리플루오로메틸 (-CF₃), 또는 0 내지 5개의 치환기를 갖는 C₆~C₂₀의 페닐기이고, 이때 페닐기의 치환기는 니트로기(-NO₂), 불소(-F), 염소(-Cl), 브롬(-Br), 메틸기, 에틸기, 프로필기 또는 부틸기임).

【청구항 12】

제 10항에 있어서, 상기 올레핀계 화합물이 에텐, 프로펜, 1-부텐, 1-펜텐, 1-헥센, 1-옥텐, 및 스티렌으로 이루어진 군에서 선택된 화합물인 것을 특징으로 하는 히드로포르밀화 방법.